

耐熱性高分子の進歩

New Development of Heat Resistant Polymer

西 崎 俊 一 郎*

Shunichiro Nishizaki

1. はじめに

耐熱性高分子の発展の歴史をふりかえてみると、応用面のニーズが大きな飛躍をもたらしている。高分子材料は電気絶縁性のすぐれていることから、電気機器にとっては、その耐熱性が小型化、軽量化、高性能化の鍵となる。したがって、耐熱区分によって、機器の最高使用温度がクラスけされ、Y(90), A(105), E(120), B(130), F(155), H(180), C(180超)クラスとされ、これに応じた絶縁材料が適用される。1940年代初めに開発されたシリコンがHクラスを可能にし、'60年代にはポリイミドがCクラスを可能にしたことがよく知られるところである。

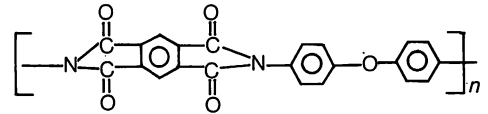
高分子の耐熱性には、可逆的な物理的な性質——ガラス転移温度(T_g)や融解温度(T_m)に着目する面と、不可逆的な熱酸化、劣化など化学変化に着目する面があり、これらに対応して高分子の構造に主鎖剛直性の賦与、分子間凝集力の増大、芳香環・複素環の導入、環間をつなぐアミド結合、ラダ構造の導入など多くの研究が発表されている。しかし、工業的に実用化されるためには、単に耐熱性向上のみでなく、実用上の特性を満足せねばならぬ。特に、耐熱性高分子の高い溶解温度、溶媒への不溶性は、成形加工の上で著しい困難をもたらしている。即ち、フィルム、繊維、接着剤、積層成形品、ワニスなどの形態に用いられるための加工適性と耐熱性のバランスをもつ分子構造、組成の開発に力が注がれている。

最近の応用面における新しい展開は、エレクトロニクス分野、とくに半導体・電子デバイスへの応用及び宇宙・航空の分野で構造用複合材料、接着への応用をあげることができる。前者では、ポリイミドのもつ特長を生かした微細加工プロセスによって集積回路への適用面にて、後者では、米国を中心に、プリプレグ、

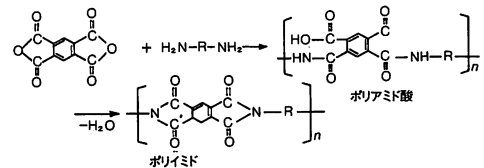
形成加工の面で新しい展開が見られる。用途に応じた新しい展開について概説したい。

2. ポリイミド

KAPTON(du pont)は、ポリ[N,N'-(p,p'-オキシジフェニレンピロメリットイミド)]



より成り、600°Cでも融解することなく、ゼロ強度の温度は800°Cをこえ、その耐熱性はきわめてすぐれ、また有機溶媒に不溶である。かかる、不溶不融のものをフィルムに成形するためには、合成面において、中間段階に極性溶媒(ジメチルアセトアミド(DMA)やN-メチルピロリドン(NMP)に可溶なポリアミド酸を成形



し、フィルム化して、ついで閉環反応によってイミド化する2段階によって得ることに特長がある。しかし、ポリアミド酸の溶液は、freeの三級アミン、freeのカルボキシル基、温度、微量の水分、金属などの影響を受け易く取扱いに注意が必要である^{2,3)}。

ポリイミドにつづく耐熱フィルムとして、ポリヒダントイン(Bayer)、ポリパラバニック酸(Esso)、ポリアミドイミド、ポリオキサジアゾール、ポリアステル(Qフィルム)など発表されたが本格化されなかった¹⁾(表1)最近、ピフェニルテトラカルボン酸を成分とするポリイミドフィルム(ユープレックス、宇部興産)が発表されている。

一方、全芳香族アミドは表2のように高い軟化点、融点を示し、高強度、高弾性率を示すものがあり、織

* 菱電化成(株)取締役技術部長

〒669 三田市三輪2-6-1

表 1 各種耐熱フィルムの特性¹⁾

特性項目	商品名(樹脂) メーカ	KAPTON (ポリイミド)	PPA-M (ポリパラベン ニック酸)	PPA-E (ポリパラベン ニック酸)	Q-フィルム (ポリエステル)	RESISFOL (ポリヒダントイン)	PAIFRON (ポリアミドイミド)
		du Pont	Esso	Esso	帝人	Bayer	日立
厚さ μ		50	45	52	51	22	54
機械的性質	引張り強さ kg/cm ²	2,200	1,200	1,310	2,500	1,400	1,300
	引張り伸び %	160	40	40~50	120	140	50~60
	引張りモジュラス kg/cm ²	33,000	25,000	32,100	61,500	25,700	43,000
	引裂き強度 g/gmil	7~8	7~8	7~8	15	9	7~8
電氣的性質	絶縁強度 V/mil	5,400	5,000	4,900	6,600		4,300
	誘電率 50Hz	4.4	2.9	3.8	3.1		5.2
	誘電体損失 50Hz	0.001	0.0037	0.003	0.003		0.01
	体積固有抵抗 Ω-cm	4.5×10 ¹⁶	2.6×10 ¹⁶	2×10 ¹⁶	4.6×10 ¹⁶		1.1×10 ¹⁶
熱安定性	熱分解温度, 空气中°C	490	350	365	380	405	390
	寸法安定性170°C%	0.1	0.1	0.1	1.1~1.2	0.1	0.6~0.7
	250°C%	0.1~0.2	0.1~0.2	0.1~0.2	10~11	0.3	1.1~1.2
	重量50%保持時間 250°C, hr	>3,000	700	(1,500)		1,300	>2,900
	強度半減寿命 250°C, hr	>3,000	400	(1,500)	250	850	3,000
	200°C, hr		700		1,700	4,200	
180°C, hr		1,500		4,000			
酸素指数 %	43	21		21		27	

表 2 芳香族ポリアミドの軟化点と融点

$[-HN-\text{C}_6\text{H}_4-NH-OC-\text{C}_6\text{H}_4-CO-]_n$	軟化点 (°C)	融点 (°C)
オルト-メタ	260	300
メタ-メタ	270	430
パラ-メタ	300	470
オルト-パラ	260	300
メタ-パラ	290	470
パラ-パラ	520	600

表 3 電機子スロット内絶縁比較⁴⁾

主電動機形式	MT-200A	MT-200B
絶縁構成	マイカ F種無溶剤エポキシ	芳香族ポリアミド紙 ポリイミドフィルム F種無溶剤エポキシ
スロット寸法(mm)	31.7×7.6	31.7×7.6
導体寸法(mm)	(3.0×7.1)×8本	(3.4×7.6)×8本
スロット内スペースファクター	53.5%	68%

維素材として紙や織布に應用されている。du Pontの開發したNOMEXはメタ異性体であり、紙及び纖維として多くの実用実績をもち、またKEVLARはパラ異性体であり、高強度纖維として重要な工業材料の地位を占めている。

ポリイミドフィルムは、電動機などコイルのテーピング絶縁に用いられれば、機器の重負荷で一時的に異常な高温に達した時にも、マイカのように不融の機能をもち、また、薄いフィルムで高い絶縁耐力によって、導体で発生する熱量の放散を容易にし、機器の小型化とともにコイル温度の低下に寄与する。例えば、電车主電動機の従来のマイカ絶縁(MT-200A形)と耐熱絶縁(MT-200B形)の比較を表3に示す⁴⁾。同一寸法、同一重量に対し10~15%の電気容量を増加することができた。

銅線など導体上にワニスを直接、しかも50μ程度焼付けて作られるエナメル電線は、電気機器のコイル巻線として過酷な条件が要求される。

MT-200BはMT-200Aの電機子鉄心と全く同じで、絶縁方式の改善を行ったのみで、温度上昇をほぼ10 deg下げた。連結定格185kW。415V。490A。2,200rpm。

最初に発表されたポリイミドエナメル(Pyre ML)は、KAPTONと同じ化学構造をもつもので、エナメル電線としては画期的な耐熱性を示した。即ち、劣化寿命をあらわすIEEE No. 57法、過負荷試験としてのバーン・アウト試験、カットスルー温度、ヒートショック温度のいずれの評価法でも抜群の結果を示す。

しかし、Pyre MLは耐摩耗性で劣るので、コイル自動巻きに不適であり、熱酸化への抵抗へはいくらか低下するが、アミド基を導入したポリアミドイミドが開發された。トリメリット酸とジフェニルメタンを骨格とするものであるが、その合成法は酸無水物とイソシアネートの反応を利用する方法があげられ、反応過程で水を副生しないという利点がある。



一方、従来のポリエステル電線は機械的性質、経済

性など総合評価ですぐれ主流となっていたが、これにイミド基を導入したポリエステルイミドやポリエステルアミドイミドが広く実用化され、またこれらのオーバコートとの組合せにより特長を発揮する方法も取られている。これら耐熱絶縁材料の適用によって、同一サイズの電動機で最大出力の変化によって小形大容量化の傾向を図-1に示した。

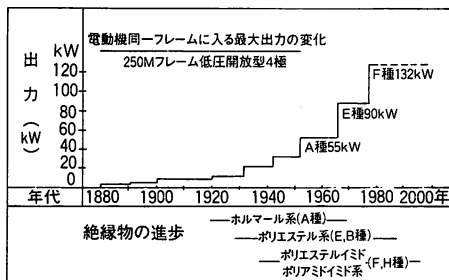
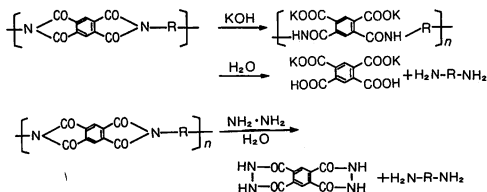


図-1 絶縁物の進歩と電動機の高出力化

耐熱性高分子には、電子機器の分野でも耐熱プリント基板など絶縁材料として大きな役割を果たしているが、最近、半導体や電子デバイスなどマイクロエレクトロニクスの分野でポリイミドは欠かせない材料となった。ポリイミドフィルムは、最初、フラットケーブルとして、航空宇宙用機器の配線材料に小形化と共に信頼性向上の面から開発されたが、配線コストの低減効果から、民生用電子機器へ適用拡大とともに、フレキシブル回路基板に発展し、さらにICチップの実装技術面で応用が展開されている。ポリイミドの欠点は、耐アルカリ性の低いことであり、アルカリ水溶液により容易に開環してアルカリ塩を生成し、次いで主鎖断裂を起すことが明らかにされていた⁵⁾が、マイクロエレクトロへの応用では逆にこれを利用して選択エッチングにより半導体素子への応用、加工プロセスに新しい展開をみせた。



もちろん、ポリイミドのもつ、電気絶縁性と共に、ボンディングや蒸着など短時間の耐熱性の要求を満足することが、その応用を広めている。選択エッチングにはヒドラジンハイドレートやエチレンジアミンとの混合液などが用いられ、微細加工性とエッチング速度

の安定性の最適化が求められている⁶⁾。とくに、エッチング速さにはイミド化閉環の程度が影響するものとして知られている⁷⁾。また、ポリイミドのマイクロエッチングにレーザを利用する方法が開発されつつある。KOH水溶液にくらべNaOH水溶液は加水分解速度のおそいことに着目して、NaOH水溶液に浸漬したポリイミドフィルムにArイオンレーザを照射すると、15μ厚さで60%レーザ光が吸収し、エッチングされた。また、ポリイミドの半導体デバイスへの応用は、α線遮へい膜としての効果が認められている。数10μの塗布フィルムによって、LSIパッケージ材料より放出されるα線で引き起されるソフトエラーを防止しようとするものである。

また、LSIや薄膜デバイスなど多層配線の場合に、ポリイミドを流動塗布した層間絶縁膜は配線の平坦化の効果をもたらし、従来の蒸着法によるシリコン酸化膜で困難であった問題を解決し、その応用を拡大しつつある。

これらにはポリイミド(Pyralin, du Pont)やポリイミド-イソインドロキナゾリジオン(PIQ, 日立化成)などがある。

ポリイミドのエッチングには、パターン形成のための感光性レジストが必要である。最近、ポリイミドに感光性を付与して、レジストの機能を有するものが提案されている。始め、Kerwinら⁹⁾は、ポリアミド酸溶液に重クロム酸塩を添加して感光性をもつことを示したが実用化に至らなかった。Rubnerら¹⁰⁾は、感光基オキシエチルメタクリレート基をもつ、ポリアミド酸エステルを用いて、通常感光性レジストと同じプロセスでパターン形成し、最終キュア時に、感光成

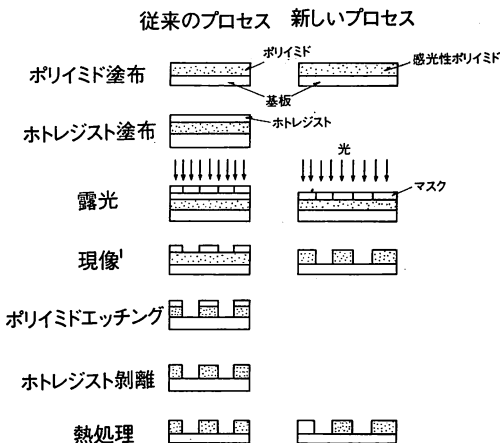


図-2 ポリイミドのパターン形成工程

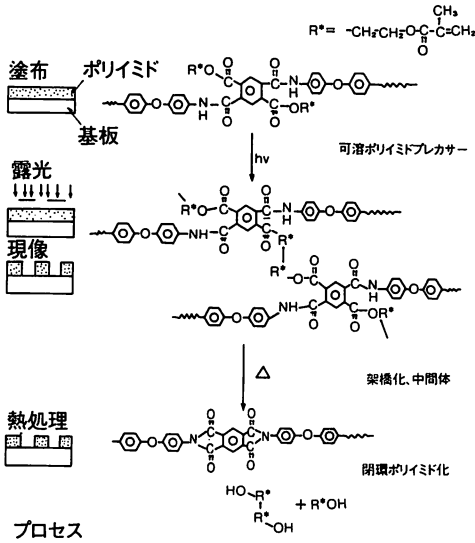


図-3 感光性ポリイミドのパターン形成

分が揮散し、耐熱性のすぐれたポリイミドを生成することを明らかにした。(図-2, 図-3)

ポリイミドの半導体素子への応用では、シリコンウエハーなど基板との接着性を改良することが必要である。ポリイミドへの中間体であるポリアミド酸にアミノ基を有するアルコキシシラン $\text{H}_2\text{N}-(\text{C}_3\text{H}_6)-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ や $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_3)_3-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$ を添加したり¹¹⁾、Si ウエハーをあらかじめこれらで処理する方法¹²⁾、また、ビス- γ -アミノプロピルテトラメチルジシロキサンを主鎖の成分とするポリイミドを用いる方法^{13,14)} が考えられている。

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)が、宇宙・航空用軽量構造部材として脚光を浴びるにつれて、マトリックスレジンとしてのポリイミドに加工性の上で新しい要求が加わった。コンポジットへの成形は、強化基材に樹脂を浸してプリプレグを作成し、ついでラミネート、モールド成形(真空バック法、オートクレーブ法)硬化して最終形状とするが、これに適した溶解性、流れ特性が必要となる。ポリイミドの難点は、可溶性ポリアミド酸の状態では副反応を起し易く、イミド化で生成する水がボイドをつくる。新しい展開は、(1)付加反応型のポリイミド、(2)可溶可融縮合型のポリイミドである。前者では、イミド末端に反応基を付する方法、後者では Mid Chain の構成に新しい試みが提案されている。

ビスマレイミド(BMI)はラジカル重合やプロトン付加重合によりボイドの無い無溶剤ワニス、コンポジットへ有用であるが、耐熱性は他のポリイミドに比べて

低い。アミノ基をもつBMIプレポリマとエポキシの反応により脆さ、接着性が改良される¹⁵⁾。BMIとジアリールビスフェノール、BMIとアセチル基をもつケトンと反応させた後、有機過酸化物により硬化すること¹⁶⁾によりコンポジット、接着剤への応用も展開している。

末端にナジック酸成分をもつイミドオリゴマー(分子量約1300)はP-13として開発された。プリプレグ繊維上でイミドを形成し、最終、積層成形、硬化(316°C)で末端ナジック部分が chain extension, 架橋する方法である¹⁷⁾。(図-4) Mid Chain のジアミン、ジ酸

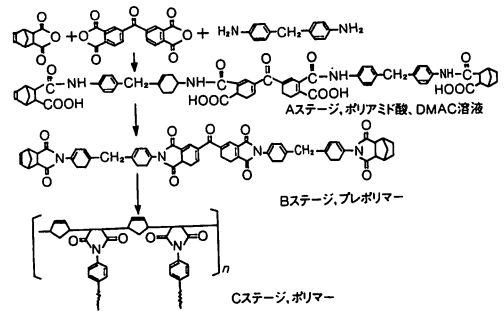
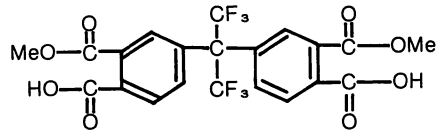
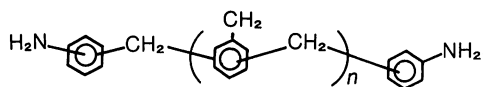


図-4 P-13Nポリイミドの硬化反応

無水物の構成と流動性、加工性の関係を St Clair らは系統的にしらべ、パラ配向よりもメタ配向の方が、溶解性、接着性にすぐれていることを指摘した¹⁸⁾。P-13Nのジアミン成分に、m, m'-配向のメチレンジアニリンを用いたものがLARC-13(NASA)である。LARC-13の接着強靱性を増すためにシリコンやATBNのエラストマーを添加すると効果がある。末端ナジックポリイミドの含浸成形性を改良する方法にPMR(Polymerization of Monomer Reactants)法が開発された。プロセスは本質的にはP-13Nと同じであるが、モノマー溶液の段階で繊維に含浸させるためにナジック酸メチルエステル、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジメチルエステル、芳香族ジアミンを用いる(PMR-15)耐熱性向上のために酸成分に、2,2'-ビス(3,4'-ジカルボキシフェニル)ヘキサプロパンを用い

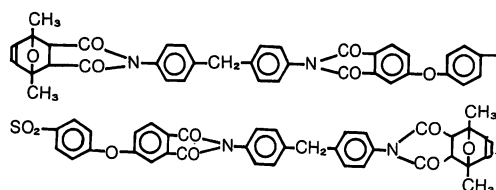


たPMR-II、また最終キュアに必要な温度を下げるために末端にスチレン基をもつアミンでブロックするPMR-VCなどが開発されている²⁰⁾。ホットメルトで、プリプレグを作成し tacky さや drape 性を改良する



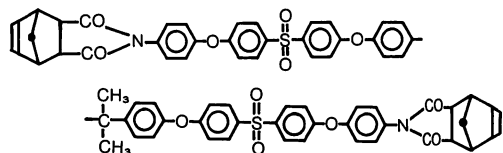
ためにポリアミンオリゴマーを用いたPMRにLARC-160がある²¹⁾。

末端ナジックに代って、ジメチルオキシナジック酸無水物(DONA), Mid Chain にスルホン基とエーテル基をもつポリイミド

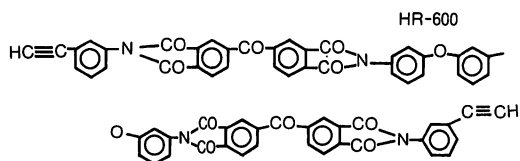


は、エポキシ樹脂の如く加工性と強靱性をもち、しかもエポキシよりも耐湿性にすぐれていることを目指している²²⁾。

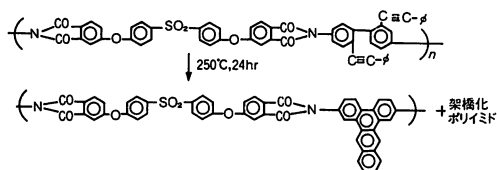
ポリスルホンの末端にナジックイミドを導入し、サーモプラスチックコンポジットとして成形し、のち加熱により架橋を導入し、耐熱性、耐溶剤性を向上して航空機用構造用CFRPへ適用を考慮している²³⁾。



末端にアセチレン基をもつポリイミド(THERMID)は、末端の3量化または架橋化により、一段とすぐれた耐熱性をあらわす。PMR型の末端アセチレンポリイミド(THERMID Lacquer)も同様にすぐれた耐熱性を示す²⁴⁾。



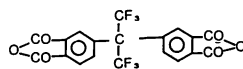
ポリイミド主鎖中に隣接したペンダントフェニルアセチレンの環化により、ビベンツァンラセン構造にして加工性と同時に Tg を改良する方法もある²⁵⁾。



隣を含有するポリイミドはマレイン酸とトリス(m

ーアミノフェニルフォスフィンオキシドより合成され、耐熱性、難燃性のコンポジットに用いられる²⁶⁾。

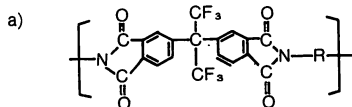
可溶性、熱可塑性のポリイミドを得るために、主鎖の構成と Tg、流動性に関しては多くの研究がある^{27,28)}。



酸成分に (6 F)を用いたポリイミドはジアミンの構成によって Tg 229°Cから360°Cのものまで得られる²⁹⁾。(NR-150, du Pont)(表4)

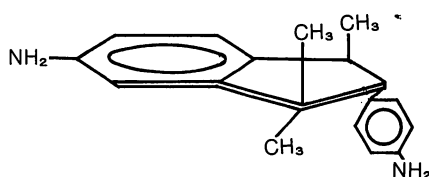
表4 NR-150ポリイミドのTg²⁹⁾

ジアミン成分R.	Tg ^{b)} (°C)
	229
	285
	283
	291
	297
	326
	336
	337
	365



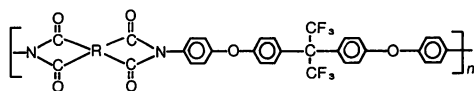
b) TMA(dupont941型). ΔT=5°C/minにて測定

剛直性を保ちながら非平板状の構造をもつジアミン DAPI(ジアミノフェニルインダン)よりのポリイミド

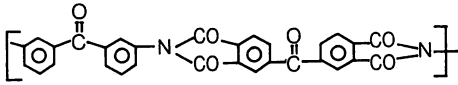


は高いTgをもつにもかかわらず溶解性で特長がある。DAPIはα-メチルスチレンの2量化物インダンを原料とする。(CIBA-GEIGY)

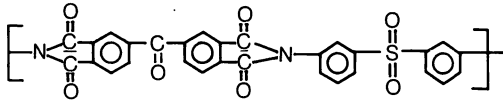
弗素とジフェニルエーテル成分を含むポリイミドは Coating 可能で、370°C(R: PMDA), 316°C(R: B TDA)使用可能といわれる³¹⁾。(NASA-TRW)



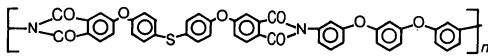
LARC-TPI(NASA)は熱可塑ポリイミドで、コンポジット接着用として有用で、またフィルム、湿式紡糸も可能で、 T_g 229°Cで耐熱性も300°C、500hrで2~3%のWt Lossである³²⁾。



ポリスルホンの熱可塑性、加工性の特長にポリイミドの耐熱性を加えたポリイミドスルホンPIS-502がNASAで開発されている³³⁾。

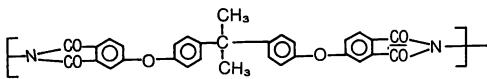


同様の加工処理可能なポリイミドが Bruks(NASA)より発表されている³⁴⁾。250~300°Cで熔融流動し、ABS樹脂より低い熔融粘度を示し、 T_g は152°Cである。

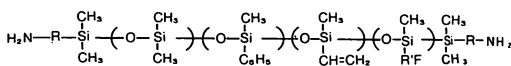


NASA, Langley の一連の熱可塑性ポリイミドの研究で、芳香族ペンダントアルキル基($C_1 \sim C_9$)の T_g 、熱安定性、強靱性に及ぼす影響を Jensen らはしらべている³⁵⁾。

GEはエーテル結合をもつ熱可塑性ポリイミド(UL TEM)を発表した³⁶⁾。 T_g は215°Cでエンジニアリングプラスチックとして有用である。合成法は、3-, 4-ニトロフタル酸無水物とジアミンよりビスニトロ化合物を合成し、ついでビスフェノールのアルカリ塩でニトロ置換重合を行いポリエーテルイミドを得る方法が報告されている³⁷⁾。



アミノ官能基をもつポリシロキサンとジ酸無水物よりポリシリコンイミドが得られる³⁸⁾。



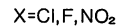
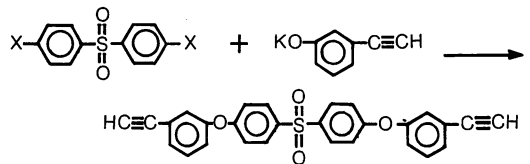
縮合反応は通常のポリアミド酸をへる方法で、ジアミンの選択により、シリコンのように軟かいものから、本来のポリイミドの様に固いものまで得られ、ビニール基の架橋化も可能である。また、Chowdhury らも、シリコンジアミン、芳香族ジアミンの比を変え

てBTDAより T_g 50~275°C範囲のポリイミドを得ている³⁹⁾。

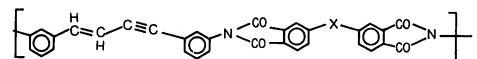
3. 反応性熱可塑性ポリマー

エンジニアリングプラスチック、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどは成形性や強靱性で熱硬化型に比べてすぐれている。耐熱性向上のために、ポリイミドの場合と同じように、分子末端または分子内に反応性基を導入し、成形後架橋等により T_g や軟化温度を上げる方法が考えられる。

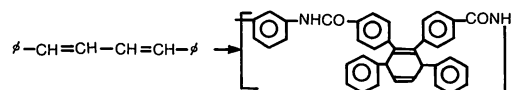
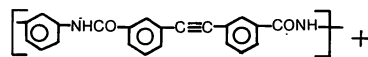
アセチレンを末端とするポリスルホンオリゴマーやポリエーテルケトンスルホンオリゴマーはコンポジットマトリックスレジンとして有用である^{40~42)}。



ポリアミド⁴³⁾、ポリエーテルスルホン⁴⁴⁾、ポリエーテルケトンスルホン⁴⁵⁾の分子内に隣接したペンダントアセチレン基の環化によりビベンツァンストラセン構造にして T_g を増加する方法や、ポリスルホンの分子内に共役 en-yne の構造($-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-$)を導入し、成形加工後に反応させる方法が考えられている。



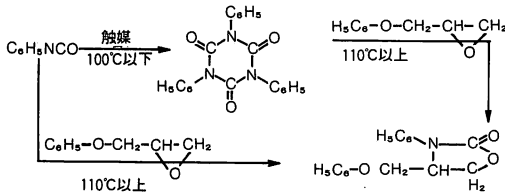
分子内にアセチレン基または1,3-ブタジエン基をもつポリアミドに、前者では1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンを加え、後者ではN-フェニルマレイミドを加え Diels-Alder 環化反応を行って硬化すると T_g 及び熱安定性が増す⁴⁷⁾。



4. シアナート系付加重合ポリマー

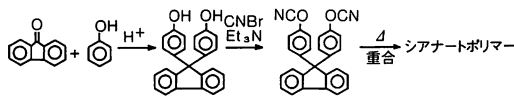
イソシアナート、シアナート、シアノ基の付加環化反応により新しい複素環耐熱ポリマーの合成が展開している。イソシアナートとエポキシの低分子量モノマ

の反応によってオキサゾリドン環とイソシアヌレート環をもつ橋かけポリマーを得る⁴⁸⁻⁵⁰⁾。イミダゾール系触媒を用いた場合は、イソシアナートの三量化によってイソシアヌレート環が生成し、これとエポキシの反応でオキサゾリドン環を生成する⁵¹⁾。(ISOX, 日立化成)

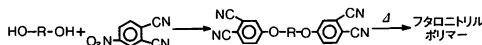


シアナートの三量化によりトリアジン生成を利用して、ビスフェノールAジシアナートモノマーより、耐熱性電気特性のすぐれた重合体が得られるが、さらに耐湿性を向上させるためにマレイミド、エポキシと共重合により耐熱絶縁材料として有用なものが開発された⁵²⁾。(BTレジン, 三菱ガス化)

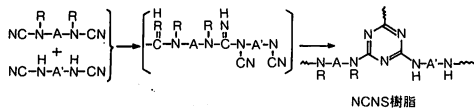
また、芳香族環の含量の高い9,9'-ビス(4-シアナートフェニルフルオレン)の重合によって耐熱性のすぐれたシアナート樹脂が得られる⁵³⁾。(NASA)



フタロニトリルをアミド結合やエーテル結合したモノマーを重合してフタロニトリル樹脂が得られる⁵⁴⁾。



ビスシアナミドの重合によって得られるN-シアノスルホアミド (NCNS) 樹脂⁵⁵⁾は耐熱性コンポジット用に開発がすすめられている。

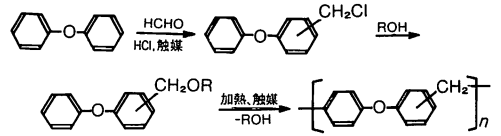


ジアミドラズンとビベンジルと4-エチルフェノキシベンジルの付加反応により得たアセチレン末端フェニルトリアジンオリゴマーは加工性にすぐれ、熱安定性のよいコンポジットを得ることができる⁵⁶⁾。

5. ジフェニルエーテル樹脂

メトキシメチルジフェニルエーテルのフリーデルクラフツ重合により、芳香環間をメチレン架橋したポリ

マーは、耐熱性、耐薬品性、耐加水分解性にすぐれている。絶縁材料に用いるには、重合触媒に工夫がなされる⁵⁷⁾。(DORYL, 三菱電機)



ビスクロルメチルベンゼンとフェノールの反応によっても同様のポリマーが得られる。(XYLOK)

6. むすび

耐熱性高分子の開発の動向について、電気絶縁材料、とくにマイクロエレクトロニクス分野および構造用複合材料分野について概説した。ニーズへの対応によって開発品が多様化するにつれて、耐熱性をはじめとする特性を適切に評価する方法が、実用化の上で重要となってくる。

引用文献

- 1) Esso: Technical Bulletin (1977)
- 2) 西崎俊一郎, 森脇紀元; 工化, 71 1559(1968)
- 3) 西崎俊一郎, 森脇紀元; 工化, 73 1873(1970)
- 4) 井上等; 電気学誌, 95 399(1975)
- 5) 西崎俊一郎; 工化, 69 1393(1966)
- 6) 齊木 篤, 向喜一郎, 大久保利男, 原田征喜; 電気通信学会誌 63 586(1980)
- 7) C. E. Dimer et al; First Tech. Cont. on Polyimide, p. 23 Nov. (1982)
- 8) P. A. Moskowitz et al; ibid, p. 44 Nov. (1982)
- 9) P. W. Kewin. M. R. Goldrich; Polymer Eng., and Sci., 11 426(1971)
- 10) R. Rubner et al; Photographic Sci., and Eng., 24 303(1979)
- 11) L. Minmema et al; First Tech Conf. on Polgimide p. 56 Nov. (1982)
- 12) J. Green blatt et al; ibid p. 58(1982)
- 13) G. Dvavis et al; ibid p. 148(1982)
- 14) B. B. Chowdhury; ibid p. 161(1982)
- 15) R. J. Jones et al; 25th Natl SAMPE Symp., 520 (1980)
- 16) 鈴木脩一ら; 東芝レビュー, 30 (4), 319(1975)
- 17) S. L. Kaplan; Plastic Design & Processing No. 11, 5 (1972)
- 18) A. K. St. Clair; Polymer Eng of Sci., 16 No. 5 314(1976)
- 19) R. W. Lanver; J. Polymer Sci., 17, 2529(1979)
- 20) T. T. Sevafini et al; 36th SPI 17-F (1981)
- 21) T. L. St. Clair et al; Natl SAMPE Tech Conf., 8, 82 (1976)

- 22) R. W. Vangham et al, Natl SAMPE Symp., 20 365 (1975)
- 23) C. H. Sheppard et al.; 36th SPI 17-B,(1981)
- 24) A. L. Landis; SAMPE Meeting, San Diego Apr.(1975)
- 25) F. E. Arnold; Chem. Abst., 86 73797 a (1977)
- 26) I. K. Varma; 1st Conf. on PI., p. 5 (1982)
- 27) V. L. Bell et al; J. Appl. Polymer Sci., 26 3805 (1981)
- 28) M. Fryd; 1st Tech-Conf. on PI p.34(1982)
- 29) H. H. Gibbs et al; Advances in Chemistry Series, No. 12, Copolymers, Polyblends & Composite. p. 442-457(1975)
- 30) J. H. Bateman et al; Coating & Plast. Preprints of ACS, 35 (2) 75(1975)
- 31) R. J. Jones et al; 1st Tech. Conf. on PI p.38(1982)
- 32) A. K. St. Clair et al; SAMPE Quarterly Oct. 1981 p. 20
- 33) T. L. St. Clair, et al; 1st Tech Conf on PI p. 104(1982)
- 34) H. D. Burks, et al; ibid p.107(1982)
- 35) B. J. Jensen, P. R. Young; ibid, p.145(1982)
- 36) T. W. Serfaty; ibid. p.12(1982)
- 37) T. Takekoshi et al; Polymer Preprint, 20 (1), 179 (1979)
- 38) A. Berger; 1st Tech Conf. on PI p. 5 (1982)
- 39) B. B. Chowdhury; ibid p. 161(1982)
- 40) G. E. Husman; Natl SAMPE Tech Conf. p. 494 (1980)
- 41) F. Huang et al; J. Polymer Sci., Polym Chem., 14 2785(1976)
- 42) G. A. Lougharan, E. E. Arnold; Polymer Preprint 21 (1) 199(1980)
- 43) V. Sankaran, Lin, C. S. Marvel; J. Polymer Sci., Polymer Chem., 18 495 (1980)
- 44) P. Y. Ghen, C. S. Marvel; ibid 19 619(1981)
- 45) A. Somers, C. S. Marvel; ibid 18 495(1980)
- 46) B. A. Reinhardt et al; J. Appl. Polymer Sci., 26 2679(1981)
- 47) V. Sankaran et al; J. Polymer Sci., Polymer Chem 18 1935(1980)
- 48) N. Kinjo et al; 14th EEIC p.129(1979)
- 49) N. Kinjo et al; Polymer, J., 14 505(1982)
- 50) 金城ら; 電気学会絶縁材料研究会 EIM-83-6 (1983)
- 51) T. Koyama et al; ACS/CSJ Chemical Congress Apr 1 (1979) p. 304
- 52) 綾野 伶; 電子材料, 18 (9), 78(1979)
- 53) P. M. Hergenrocher; Natl SAMPE Symp. 23 506 (1978)
- 54) R. Y. Ting; SAMPE Quarterly July p. 1 (1981)
- 55) R. J. Kray; 12th Natl SAMPE Tech Conf 505 (1980)
- 56) P. M. Hergenrocher; Org. Coating-Plast Chem., 38 576(1978)
- 57) 西崎俊一郎ら; 三菱電技報, 41, 1091(1966), 41 751(1966)

